

# THIN FILM FORMING METHOD, SOLUTION USED IN THE METHOD AND METHOD OF FABRICATING ELECTRONIC DEVICE

Publication number: JP2003238286 (A)

Publication date: 2003-08-27

Inventor(s): MORII KATSUYUKI; MASUDA TAKASHI

Applicant(s): SEIKO EPSON CORP

Classification:

- international: H05B33/10; C30B7/06; C30B29/54; H01L21/288; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/40; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/10; C30B7/00; C30B29/54; H01L21/02; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): C30B7/06; C30B29/54; H01L21/288; H01L51/00; H05B33/10; H05B33/14

- European:

Application number: JP20020295164 20021008

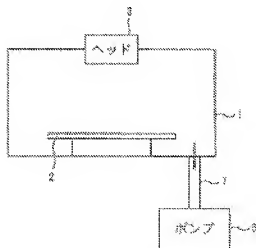
Priority number(s): JP20020295164 20021008; JP20010313229 20011010

Also published as:

JP4141787 (B2)

Abstract of JP 2003238286 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for crystallizing a trace amount of solution arranged at a prescribed position on a substrate.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238286

(P2003-238286A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003. 8. 27)

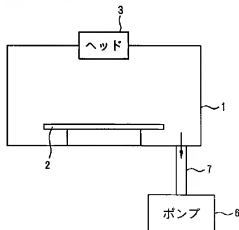
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 3 0 B 7/06		C 3 0 B 7/06	3 K 0 0 7
29/54		29/54	4 G 0 7 7
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	Z 4 M 1 0 4
51/00		H 0 5 B 33/10	
H 0 5 B 33/10		33/14	A
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-295164 (P2002-295164)	(71) 出願人	000002369
(22) 出願日	平成14年10月8日 (2002. 10. 8)		セイコーエプソン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2001-313229 (P2001-313229)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(32) 優先日	平成13年10月10日 (2001. 10. 10)	(72) 発明者	森井 克行
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	増田 貴史
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(74) 代理人	100066980
			弁理士 森 哲也 (外2名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 薄膜の形成方法、この方法に用いる溶液、電子デバイスの形成方法

(57) 【要約】

【課題】基板上の所定位置に配置された極少量の溶液を結晶化させることのできる方法を提供する。

【解決手段】薄膜形成材料が溶液に溶解している溶液をインクジェット法で吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置する。配置された直後の液滴近傍での前記溶液と同じ成分からなる気体の分圧を例えば、飽和蒸気圧と同じかほぼ同じ分圧に制御することにより、前記溶液に結晶核を生成させる。前記結晶核の生成後に、この液滴近傍での前記気体の分圧を、例えば飽和蒸気圧の1/10〜1/100である低い分圧となるまで低下させる。前記溶液として貧溶液を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置し、  
配置された後の前記液滴近傍での前記溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液が過飽和状態になる第1の分圧に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、  
前記結晶核の生成後に、前記液滴近傍での前記気体の分圧を、前記結晶核が結晶成長可能となる第2の分圧に低下させることにより、薄膜を形成する方法であって、  
前記溶媒は貧溶媒であることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項2】 薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置し、  
配置された後の前記液滴近傍での前記溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液が過飽和状態になる第1の分圧に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、  
前記結晶核の生成後に、前記液滴近傍での前記気体の分圧を、前記結晶核が結晶成長可能となる第2の分圧に低下させることにより、薄膜を形成する方法であって、  
前記溶媒は、溶液吐出時における薄膜形成材料の飽和濃度が0.1重量%以上10.0重量%以下となる特性を有することを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項3】 薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置し、  
配置された後の前記液滴近傍での前記溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液が過飽和状態になる第1の分圧に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、  
前記結晶核の生成後に、前記液滴近傍での前記気体の分圧を、前記結晶核が結晶成長可能となる第2の分圧に低下させることにより、薄膜を形成する方法であって、  
前記溶媒は、溶液吐出時における薄膜形成材料の飽和濃度が0.1重量%以上1.0重量%以下となる特性を有することを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記溶液は、吐出時に濃度が飽和濃度の1/10以上となる量の薄膜形成材料を含有していることを特徴とする。請求項1乃至3のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記溶媒はドデシルベンゼンであることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記溶媒は、2-ジヒドロベンゾフランであることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項7】 前記溶媒はジメチルホルムアミドである

ことを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項8】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンまたはその誘導体であることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項9】 薄膜形成材料はオリゴチオフェンまたはその誘導体であることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項10】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンであり、溶媒は2,3-ジヒドロベンゾフランであることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項11】 薄膜形成材料はオリゴチオフェンであり、溶媒はドデシルベンゼンであることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項12】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンの誘導体またはオリゴチオフェンの誘導体であり、溶媒はジメチルホルムアミドであることを特徴とする。請求項1乃至4のいずれか1項に記載の薄膜の形成方法。

【請求項13】 溶液を吐出することにより前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を含む薄膜の形成方法で用いられる、薄膜形成材料と溶媒とを含有する溶液であって、  
前記溶媒は貧溶媒であることを特徴とする溶液。

【請求項14】 溶液を吐出することにより前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を含む薄膜の形成方法で用いられる、薄膜形成材料と溶媒とを含有する溶液であって、  
前記溶媒に対する薄膜形成材料の飽和濃度が溶液吐出時に0.1重量%以上10.0重量%以下となるように調製されていることを特徴とする溶液。

【請求項15】 溶液を吐出することにより前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を含む薄膜の形成方法で用いられる、薄膜形成材料と溶媒とを含有する溶液であって、  
前記溶媒に対する薄膜形成材料の飽和濃度が溶液吐出時に0.1重量%以上1.0重量%以下となるように調製されていることを特徴とする溶液。

【請求項16】 吐出時に濃度が飽和濃度の1/10以上となる量の薄膜形成材料を含有していることを特徴とする。請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項17】 前記溶媒はドデシルベンゼンであることを特徴とする。請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項18】 前記溶媒は2,3-ジヒドロベンゾフランであることを特徴とする。請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項19】 前記溶媒はジメチルホルムアミドであ

ることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項20】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンまたはその誘導体であることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項21】 薄膜形成材料はオリゴチオフェンまたはその誘導体であることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項22】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンであり、溶媒は、2,3-ジヒドロベンゾフランであることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項23】 薄膜形成材料はオリゴチオフェンであり、溶媒はドデシルベンゼンであることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項24】 薄膜形成材料はオリゴフェニレンの誘導体またはオリゴチオフェンの誘導体であり、溶媒はジメチルホルムアミドであることを特徴とする、請求項13乃至15のいずれか1項に記載の溶液。

【請求項25】 請求項1乃至12のいずれか1項に記載の方法で薄膜を形成する工程を有する電子デバイスの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液の液滴を基板上に配置する工程を有する薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機薄膜（有機物からなる薄膜）を機能性薄膜として有する電子デバイスが注目されており、代表的なものとして有機EL装置が挙げられる。有機EL装置の発光層として使用される有機薄膜としては、例えば真空蒸着法で形成されたAlq3（キノリノールアルミニウム錯体）からなる薄膜が挙げられる。この薄膜は、通常の真空蒸着法で形成されると、結晶状態ではなくアモルファス状態を得られる。

【0003】 フラレンからなる層を下地層として設けることにより、真空蒸着法で結晶性のAlq3薄膜が得られることは公知である（例えば、特許文献1参照）。また、この方法で形成された結晶性Alq3薄膜を発光層とすることによって、通常の真空蒸着法で形成されたAlq3薄膜を用いた場合よりも、有機EL装置の発光効率が増大することも記載されている。

【0004】

【特許文献1】 特開平10-41070号公報

【0005】 また、液相プロセスで結晶性有機薄膜が形成された例もあり、例えば、材料によっては、有機物の溶液をスピンコート法で塗布する方法で、結晶性有機薄膜を形成することも発表されている。その材料としては、 $\alpha$ -セキチオフェン、ヘキサデカフルオロ銅フタロ

シアニン、ナフタレンテトラカルボキシルジイミド等が挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 一方、多くの電子デバイスでは、機能性薄膜がパターンニングされて使用されるが、結晶性有機薄膜をフォトリソグラフィ工程とエッチング工程からなる通常のパターンニング方法でパターンニングすることは、有機物のレジスト耐性が低いために困難である。前述の結晶性有機薄膜でも、各結晶性有機薄膜が記載されている文献にパターンニング法についての記載はない。また、結晶の完全性は物性に直接反映されるが、前記文献にはそれについての詳細な記述もない。したがって、現時点では、パターンニングされた結晶性有機薄膜を任意の材料で得ることのできる方法は存在しないと言いうことができる。

【0007】 これに対して、インクジェット法で基板上の所定位置に極少量の有機物の溶液を配置し、この配置された溶液を結晶化できれば、パターン状の結晶性有機薄膜を基板上に容易に形成できる。また、この方法では、溶液化可能な全ての材料について結晶性薄膜を形成できるようになり、さらに、原理的には完全な結晶（単結晶）を作ることが可能になる。

【0008】 本発明は、このような点に着目してなされたものであり、基板上の所定位置に配置された極少量の溶液を結晶化することのできる方法を提案することにより、インクジェット法でパターン状の結晶性薄膜を基板上に容易に形成できるようにすることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明は、薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置し、配置された後の前記液滴近傍での前記溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液が飽和状態になる第1の分圧（例えば、飽和蒸気圧と同じかほぼ同じ分圧）に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、前記結晶核の生成後に、前記液滴近傍での前記気体の分圧を、前記結晶核が結晶成長可能な第2の分圧（例えば、飽和蒸気圧の $1/10 \sim 1/100$ ）に低下させることにより、薄膜を形成する方法であって、前記溶媒として、（1）貧溶媒、または（2）溶液吐出時における薄膜形成材料の飽和濃度が0、1重量%以上10、0重量%以下となる特性を有する溶媒、または（3）前記飽和濃度が0、1重量%以上1、0重量%以下となる特性を有する溶媒、を使用することを特徴とする薄膜の形成方法を提供する。

【0010】 本発明はまた、薄膜形成材料が溶媒に溶解している溶液を吐出することにより、前記溶液の液滴を基板上に配置し、前記配置された液滴をなす溶液を飽和状態にするとともに、前記液滴近傍での前記溶媒と同じ成分からなる気体の分圧を、当該液滴をなす溶液から

溶媒が蒸発し難い第1の分圧（例えば、飽和蒸気圧と同じかほぼ同じ分圧）に制御することにより、前記液滴に結晶核を生成させ、前記結晶核の生成後に、前記液滴近傍での前記気体の分圧を、当該結晶核の結晶成長が更なる結晶核の生成よりも優先的に生じる第2の分圧（例えば、飽和蒸気圧の $1/10 \sim 1/100$ ）となるまで低下させることにより薄膜を形成する方法であって、前記溶媒として、（1）貧溶媒、または（2）溶液吐出時における薄膜形成材料の飽和濃度が0.1重量%以上10.0重量%以下となる特性を有する溶媒、または（3）前記飽和濃度が0.1重量%以上1.0重量%以下となる特性を有する溶媒、を使用することを特徴とする薄膜の形成方法を提供する。

【0011】この方法によれば、まず、基板上に配置された直後の液滴をなす溶液が過飽和状態となることにより、結晶化に必要な結晶核が前記液滴内に生成される。次に、前記液滴近傍での前記気体（溶媒と同じ成分からなる気体）の分圧を、前記第1の分圧（液滴をなす溶液から溶媒が蒸発し難い高い分圧）から前記第2の分圧（既に生じた結晶核の結晶成長が、更なる結晶核の生成よりも優先的に生じる低い分圧）となるまで低下させることにより、結晶成長が始まる。

【0012】したがって、この方法において、例えば、前記液滴の配置をインクジェット法により所定パターンで行うことによって、パターン状の結晶性薄膜を基板上に容易に形成することができる。ここで、液滴配置工程を例えばインクジェット法で行った場合のように、基板上に配置された液滴の体積が例えば20ピコリットルと極少量である場合には、液滴近傍での前記気体（液滴をなす溶液の溶媒と同じ成分からなる気体）の分圧が低いと、溶媒が液滴から蒸発し易いため、液滴をなす溶液の濃度が急上昇して溶液の過飽和度も急激に高くなり、多数の結晶核が形成されて溶質が粉末化し易い。これに対して、本発明の方法では、液滴配置直後の液滴近傍での前記気体の分圧を、前記第1の分圧（液滴をなす溶液から溶媒が蒸発し難い高い分圧）に制御することにより、液滴をなす溶液が比較的低い過飽和度の過飽和状態で安定する（すなわち、液滴をなす溶液の過飽和度の上昇度合いが穏やかになる）ため、少数（理想的には1個）の核が生成される。

【0013】また、単結晶の薄膜を形成するためには、1個の核が生成された後にこの核のみを結晶成長させ、他の核形成をさせないようにする必要があるが、液滴配置直後の液滴近傍での前記気体の分圧が高いままであると、更なる核が生成されることになる。これに対して、本発明の方法では、結晶核の生成後に前記分圧を、既に生じた結晶核の結晶成長が更なる結晶核の生成よりも優先的に生じる低い分圧（第2の分圧）となるまで低下させることにより、更なる核生成を防止しながら結晶成長を促進している。

【0014】したがって、本発明の方法においては、前記第1の分圧から第2の分圧への分圧低下を、前記溶液に少数（理想的には1個）の結晶核が生成した直後に急激に行うことによって、例えば、飽和蒸気圧と同じかほぼ同じ分圧である第1の分圧から、1.3 Pa ( $10^{-4}$  torr)である第2の分圧まで、1~10秒間で低下させることにより、液滴をなす溶液の過飽和度を急激に高くして、単結晶の結晶性薄膜を得ることができる。

【0015】本発明の方法において、前記第1の分圧への分圧制御方法としては、①前記液滴の吐出間隔（配置間隔）を調整する方法、②前記溶液の吐出量（前記液滴をなす溶液の量）を調整する方法、③前記液滴配置工程前に、液滴が配置される位置の前記気体の分圧を調整する方法が挙げられる。本発明の方法において、前記第1の分圧から第2の分圧への分圧低下方法としては、①前記液滴近傍の雰囲気気を減圧する方法、②前記液滴近傍の湿度を上昇させる方法、③前記液滴近傍の雰囲気気を不活性ガス雰囲気中に置換する方法が挙げられる。なお、②の方法では前記気体の分圧低下が生じない場合（一連の工程を密閉空間で行う場合等）もあるが、その場合でも、湿度上昇によって飽和蒸気圧が高くなり、液滴の溶媒が蒸発し易い状態となるため、前記気体の分圧低下が生じた場合と同じ作用（液滴をなす溶液の過飽和度を急激に高くする）が得られる。

【0016】さらに、本発明の方法においては、上述のように、基板上に配置された直後の液滴をなす溶液を比較的低い過飽和状態にして少数の結晶核が生成されるようにし、結晶核の生成後は、この液滴をなす溶液の過飽和度を急激に高くして結晶成長を促進している。そのため、本発明の方法で使用する溶液は、広い濃度範囲で過飽和状態となる溶液であることが有利である。

【0017】ここで、過飽和度は、濃度をC、飽和濃度をCsとしたときに「 $(C - C_s) / C_s$ 」で表される。また、貧溶媒は飽和濃度が小さい溶媒である。そのため、溶媒として貧溶媒を使用することによって、広い濃度範囲で過飽和状態となる溶液が得られる。したがって、本発明の方法によれば、前記溶媒として貧溶媒（例えば、溶液吐出時における薄膜形成材料の飽和濃度が0.1重量%以上10.0重量%以下となる特性を有する溶媒、または前記飽和濃度が0.1重量%以上1.0重量%以下となる特性を有する溶媒）を使用することによって、少数の結晶核の生成と結晶成長の促進が容易に行われることができる。これに対して、良溶媒を用いて過飽和状態の溶液を調製すると、例えば溶質が結晶性の高い有機物である場合には、粘度が高く流動性の低い溶液となるため、結晶核の成長が生じにくくなる。

【0018】本発明の方法においては、前記溶液として、吐出時に濃度が飽和濃度の $1/10$ 以上となる（飽和濃度および過飽和状態となる場合も含む）量で、薄膜

形成材料を含有している溶液を使用することが好ましい。これにより、基板上に配置された液滴をなす溶液が、インクジェット法等で吐出された直後に過飽和状態となり易い。

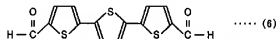
【0019】本発明の方法においては、前記溶媒としてドデシルベンゼンを使用することが好ましい。ドデシルベンゼンは、結晶性の高い有機物のうち例えば後述のオリゴチオフェンが溶質である場合に貧溶媒となる。また、ドデシルベンゼンは蒸気圧が低いため、前記液滴を過飽和状態とし易い。本発明の方法においては、前記溶媒として、3-ジヒドロベンゾフランを使用することが好ましい。2, 3-ジヒドロベンゾフランは、結晶性の高い有機物のうち例えば後述のオリゴフェニレンが溶質である場合に貧溶媒となる。また、2, 3-ジヒドロベンゾフランは蒸気圧が低いため、前記液滴を過飽和状態とし易い。

【0020】本発明の方法においては、前記溶媒としてジメチルホルムアミドを使用することが好ましい。ジメチルホルムアミドは、結晶性の高い有機物のうち例えば後述のオリゴフェニレンの誘導体またはオリゴチオフェンの誘導体が溶質である場合に貧溶媒となる。また、ジメチルホルムアミドは蒸気圧が低いため、前記液滴を過飽和状態とし易い。

【0021】本発明の方法で使用可能な薄膜形成材料としては、オリゴフェニレンまたはその誘導体、あるいはオリゴチオフェンまたはその誘導体が挙げられる。オリゴフェニレンは下記の(1)式で表され、オリゴチオフェンは下記の(2)式で表され、いずれの場合もnは2以上である。また、いずれの場合もnが2以上6以下であるものが好ましい。

【0022】

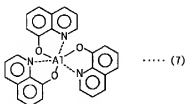
【化1】



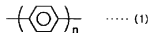
【0029】本発明の方法で使用可能な薄膜形成材料としては、また、下記の(7)式で示されるAlq3（キノリンノールアルミニウム錯体）が挙げられる。

【0030】

【化7】

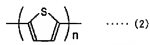


【0031】本発明の方法で使用する溶液としては、薄膜形成材料がオリゴフェニレンであり、溶媒が2, 3-ジヒドロベンゾフランである溶液と、薄膜形成材料がオリゴチオフェンであり、溶媒がドデシルベンゼンである



【0023】

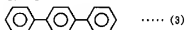
【化2】



【0024】オリゴフェニレンの例としては、下記の(3)式で示されるp-ターフェニルが挙げられる。オリゴチオフェンの例としては、下記の(4)式で示されるターチオフェンが挙げられる。オリゴフェニレンの誘導体の例としては、下記の(5)式で示される4-アミノ-p-ターフェニルが挙げられる。オリゴチオフェンの誘導体の例としては、下記の(6)式で示される2,2':5',2''-ターチオフェン-5,5''-ジカルボキシアルデヒドが挙げられる。

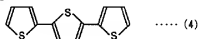
【0025】

【化3】



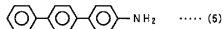
【0026】

【化4】



【0027】

【化5】



【0028】

【化6】

溶液と、薄膜形成材料がオリゴフェニレンの誘導体またはオリゴチオフェンの誘導体であり、溶媒がジメチルホルムアミドである溶液が挙げられる。

【0032】本発明は、また、インクジェット法等で溶液を吐出することにより前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を含む薄膜の形成方法で使用される、薄膜形成材料と溶媒とを含有する溶液であって、前記溶媒は貧溶媒であることを特徴とする溶液を提供する。本発明は、また、インクジェット法等で溶液を吐出することにより前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を含む薄膜の形成方法で使用される、薄膜形成材料と溶媒とを含有する溶液であって、前記溶媒に対する薄膜形成材料の飽和濃度が溶液吐出時に0.1重量%以上10.0重量%以下となるように調整されていることを特徴とする溶液を提供する。

【0033】本発明は、また、インクジェット法等で溶液を吐出することにより前記溶液の液滴を基板上に配置する工程を含む薄膜の形成方法で使用される、薄膜形成材料と溶媒とを含有する溶液であって、前記溶媒に対する薄膜形成材料の飽和濃度が溶液吐出時に0.1重量%以上1.0重量%以下となるように調製されていることを特徴とする溶液を提供する。

【0034】本発明の溶液は、吐出時に濃度が飽和濃度の1/10以上となる量の薄膜形成材料を含有していることが好ましい。本発明の溶液としては、①前記溶媒がドデシルベンゼンである溶液、②前記溶媒が2, 3-ジヒドロベンゾフランである溶液、③前記溶媒がジメチルホルムアミドである溶液、④前記薄膜形成材料がオリゴフェニルまたはその誘導体である溶液、⑤前記薄膜形成材料がオリゴチオフェンまたはその誘導体である溶液、⑥薄膜形成材料がオリゴフェニル（例えば、前記(3)式で示されるp-ターフェニル）であり、溶媒は2, 3-ジヒドロベンゾフランである溶液、⑦薄膜形成材料がオリゴチオフェン（例えば、前記(4)式で示されるターチオフェン）であり、前記溶媒がドデシルベンゼンである溶液、⑧薄膜形成材料がオリゴフェニルの誘導体（例えば、前記(5)式で示される4-アミノ-p-ターフェニル）またはオリゴチオフェンの誘導体（例えば、前記(6)式で示される2,2'-5',2'-ターチオフェン-5,5'-ジカルボキシアルデヒド）であり、溶媒がジメチルホルムアミドである溶液が挙げられる。

【0035】本発明はまた、本発明の方法で薄膜を形成する工程を有する電子デバイスの形成方法を提供する。

#### 【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。

<第1実施形態>先ず、前記化学式(3)で示される構造のp-ターフェニル（薄膜形成材料）を、2, 3-ジヒドロベンゾフラン（溶媒）に、濃度が0.1重量%となるように溶解させて溶液を得た。また、シリコン基板の表面に紫外線を照射して、この表面を親液性（前記溶液によって濡れ易い性質）にした。

【0037】なお、p-ターフェニルにとって2, 3-ジヒドロベンゾフランは貧溶媒である。また、25℃（溶液吐出時の温度）での2, 3-ジヒドロベンゾフランに対するp-ターフェニルの飽和濃度は1.0重量%である。したがって、この溶液の吐出時に、p-ターフェニルの濃度は飽和濃度の1/10となる。次に、図1に示す薄膜形成装置を使用して、前記シリコン基板に対する薄膜形成を行った。この装置は、密閉容器1と、この密閉容器1内に設置されたX-Yステージ2と、インクジェット装置のヘッド3と、密閉容器1内を減圧するためのポンプ7とで構成されている。

【0038】ヘッド3は密閉容器1の上部に固定されており、このヘッド3内に外部から、前記溶液が供給され

るように構成されている。ヘッド3とX-Yステージ2は、互いに向かい合う位置に配置されている。ポンプ6用の配管7は密閉容器1の底部に接続されている。先ず、この装置のX-Yステージ2に、前記処理を行ったシリコン基板を載せて密閉した。次に、この密閉容器1内を25℃に保持し、この基板の表面にヘッド3から、前記溶液を1滴当たり20ピコリットルの吐出量で吐出した。この吐出を、X-Yステージ2を210μmずつ基板の1辺に沿って移動させながら10回繰り返した。これにより、基板上の一直線に沿ってピッチ210μmで10個の液滴が形成された。

【0039】この液滴形成を終了すると同時に、減圧ポンプ6を稼働させてこの密閉容器1内を1.3Pa（1.0 torr）まで減圧し、この状態を6時間保持した。6時間後に密閉容器1から取り出したシリコン基板には、各液滴が形成された各位置に、一辺が20μm×30μmである降菱形のp-ターフェニル薄膜（厚さ0.5μm）が、略単結晶の状態で形成されていた。p-ターフェニル結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。

【0040】この実施形態では、吐出時の溶液の濃度が飽和濃度の1/10であるため、基板上に配置された直後に液滴をなす溶液が過飽和状態になり易いとともに、1滴当たりの吐出量を20ピコリットルとし、液滴をピッチ210μmで形成することによって、配置された直後の液滴近傍での2, 3-ジヒドロベンゾフラン（溶媒と同じ成分）からなる気体の分圧が、液滴となっている溶液から2, 3-ジヒドロベンゾフラン（溶媒）が蒸発し難い高い分圧となっている。これらのことから、液滴となっている溶液が比較的低い過飽和度の過飽和状態で安定して、少数の核形成がなされたと考えられる。

【0041】また、液滴形成を終了すると同時に密閉空間（密閉容器1）内の減圧を開始することによって、液滴近傍での溶媒蒸気の分圧が、少数の結晶核が形成された段階で急激に低下し、液滴となっている溶液の過飽和度が急激に高くなって、更なる結晶核の形成よりも結晶成長が優先的に生じる状態となり、この減圧状態を6時間保持することによって、結晶成長が促進されたと考えられる。

<第2実施形態>前記化学式(4)で示される構造のターチオフェン(2,2'-5',2'-ターチオフェン、薄膜形成材料)を、ドデシルベンゼン（溶媒）に、濃度が1.0重量%となるように溶解させて溶液Aを得た。ターチオフェンにとってドデシルベンゼンは貧溶媒である。また、25℃（溶液吐出時の温度）でのドデシルベンゼンに対するターチオフェンの飽和濃度は1.0重量%である。したがって、この溶液Aは、吐出時にターチオフェンが飽和状態となる。

【0042】前記化学式(2)で示される構造のターチ

オフエン（薄膜形成材料）を、2、3-ジヒドロベンゾフラン（溶媒）に、濃度が20.0重量%となるように溶解させて溶液Bを得た。ターチオフエンにとって2、3-ジヒドロベンゾフランは良溶媒である。また、25℃（溶液吐出時の温度）での2、3-ジヒドロベンゾフランに対するターチオフエンの飽和濃度は20.0重量%である。したがって、この溶液Bは、吐出時にターチオフエンが飽和状態となる。

【0043】これらの溶液A、Bを用いた以外は全て第1実施形態と同じ方法を行った。その結果、溶液Aを用いた場合には、6時間後に密閉容器1から取り出したシリコン基板には、各液滴が形成された各位置に、10μm×5μmの略長方形のターチオフエン薄膜（厚さ0.5μm）が、略単結晶の状態で形成されていた。ターチオフエン結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。

【0044】これに対して、溶液Bを用いた場合には、6時間後に密閉空間から取り出したシリコン基板には高分子膜のようなゲル状の膜が形成されていた。

＜第3実施形態＞前記化学式（5）で示される構造の4-アミノ-p-ターフエニル（薄膜形成材料）を、ジメチルホルムアミド（溶媒）に、濃度が1.0重量%となるように溶解させて溶液を得た。4-アミノ-p-ターフエニルにとってジメチルホルムアミドは貧溶媒である。また、25℃（溶液吐出時の温度）でのジメチルホルムアミドに対する4-アミノ-p-ターフエニルの飽和濃度は1.0重量%である。したがって、この溶液は、吐出時に4-アミノ-p-ターフエニルが飽和状態となる。

【0045】この溶液を用いた以外は全て第1実施形態と同じ方法を行った。その結果、6時間後に密閉容器1から取り出したシリコン基板には、各液滴が形成された各位置に、10μm×5μmの略長方形の4-アミノ-p-ターフエニル薄膜（厚さ0.5μm）が、略単結晶の状態で形成されていた。4-アミノ-p-ターフエニル結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。

＜第4実施形態＞前記化学式（6）で示される構造の2,2':5',2''-ターチオフエン-5,5''-ジカルボキシアルデヒド（ターチオフエンの誘導体、薄膜形成材料）を、ジメチルホルムアミド（溶媒）に、濃度が1.0重量%となるように溶解させて溶液を得た。この誘導体（2,2':5',2''-ターチオフエン-5,5''-ジカルボキシアルデヒド）にとってジメチルホルムアミドは貧溶媒である。また、25℃（溶液吐出時の温度）でのジメチルホルムアミドに対する前記誘導体の飽和濃度は、1.0重量%である。したがって、この溶液は、吐出時に前記誘導体が飽和状態となる。

【0046】この溶液を用いた以外は全て第1実施形態と同じ方法を行った。その結果、6時間後に密閉容器1

から取り出したシリコン基板には、各液滴が形成された各位置に、10μm×5μmの略長方形の2,2':5',2''-ターチオフエン-5,5''-ジカルボキシアルデヒド薄膜（厚さ0.5μm）が、略単結晶の状態で形成されていた。2,2':5',2''-ターチオフエン-5,5''-ジカルボキシアルデヒド結晶性薄膜は、各種電子デバイス用の半導体膜として好適に使用可能な機能性薄膜である。

【0047】なお、前記各実施形態では図1に示す薄膜形成装置を使用しているが、減圧をより確実に行うために、図1の薄膜形成装置のヘッド3とステージ2および配管7とを隔てる仕切り板を設けたものを使用してもよい。この仕切り板を設けることにより、密閉容器1内部のヘッド設置側は減圧させずに、ステージ設置側のみを減圧することができる。

【0048】本発明の形成方法により形成された結晶性薄膜は、各種電子デバイス（トランジスタ、ダイオード、キャパシタ、有機EL装置における発光層や正孔注入/輸送層等）用の半導体膜として好適に使用できる。また、本発明の方法で薄膜形成がなされた電子デバイスを備えた表示装置としては、液晶表示装置や有機EL表示装置等が挙げられる。これらの表示装置は、例えば、図2に示す各種電子機器に適用することができる。

【0049】図2（a）は、携帯電話の一例を示した斜視図である。図2（a）において、符号600は携帯電話本体を示し、符号700は前記表示装置を用いた表示部を示している。図2（b）は、ワープロ、パソコンなどの携帯情報処理装置の一例を示した斜視図である。図2（b）において、符号700は情報処理装置、符号701はキーボードなどの入力部、符号703は情報処理装置本体、符号702は前記表示装置を用いた表示部を示している。

【0050】図2（c）は、腕時計型電子機器の一例を示した斜視図である。図2（c）において、符号800は時計本体を示し、符号801は前記表示装置を用いた表示部を示している。図2（a）～（c）に示すそれぞれの電子機器は、前記実施形態の方法で形成された結晶性薄膜を半導体膜として使用した電子デバイスを備えた表示装置を表示部として備えたものであり、本発明の薄膜形成方法の特徴を有する。そのため、本発明の薄膜形成方法によれば、これらの電子機器の製造方法を容易にすることができる。

#### 【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、基板上の所定位置に配置された極少量の溶液を結晶化させることができる。その結果、インクジェット法でパターン状の結晶性薄膜を基板上に容易に形成できるようになる。また、本発明の溶液を用いることによって、本発明の方法が容易に実施可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実施可能な薄膜形成装置を示



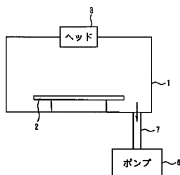
す概略構成図である。

【図2】 本発明の方法で薄膜形成がなされた電子デバイスを備えた表示装置を有する電子機器の例を示す斜視図である。

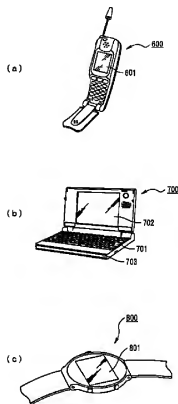
【符号の説明】

1…密閉容器、2…X-Yステージ、3…ヘッド（インクジェット装置）、6…ポンプ、7…配管、600…携帯電話本体、601…表示部、700…情報処理装置、701…入力部、703…情報処理装置本体、702…表示部、800…時計本体、801…表示部。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 0 5 B 33/14

識別記号

F I  
H O I L 29/28

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01  
4G077 AA03 BF10 CB01 CB06 EA04  
EE05  
4M104 AA09 BB36 DD22 DD51